

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-127302

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/32  
A23L 3/3436  
B32B 27/18  
// A23L 3/00

(21)Application number : 2001-326608

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 24.10.2001

(72)Inventor : TAKASHIMA MASAHIKO  
KASHIBA TAKASHI  
ITO YOSHIKI  
OKADA SATOSHI  
WADA TOMOTAKA  
KUTSUNA TAKAAKI

## (54) DEOXIDIZING MULTI-LAYER FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deoxidizing multi-layer film which is excellent in various properties such as shock resistance and retort heat treatment resistance properties in addition to the oxygen absorbing function, and has practical performance in its inter layer adhesive property.

SOLUTION: An oxygen absorbing multi-layer film comprises an outer layer formed of a thermoplastic resin, an adhesive layer, a middle layer formed of a polyolefin resin, an oxygen absorbing layer formed of a thermoplastic resin containing an ferrous oxygen absorbent, and a sealant layer formed of a thermoplastic resin having oxygen permeability. The oxygen absorbing multi-layer film is characterized in that the adhesive layer adheres the outer layer and the middle layer and is made of an epoxy resin cured material having gas barrier properties containing 30 wt.% or more of xylylenediamine unit (N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N) made of a reaction-cured product of an epoxy resin and an epoxy resin curing agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-127302  
(P2003-127302A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	Z 4 B 0 2 1
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	G
// A 2 3 L 3/00	1 0 1	A 2 3 L 3/00	1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-326608(P2001-326608)

(22) 出願日 平成13年10月24日(2001. 10. 24)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高島 雅彦

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 加柴 隆史

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素性多層フィルム

(57) 【要約】

【解決手段】熱可塑性樹脂からなる外層、接着剤層、ポリオレフィン樹脂からなる中間層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなる酸素吸収多層フィルムにおいて、前記接着剤層が、前記外層と前記中間層とを接着し、かつ、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応硬化物からなる、キシリレンジアミン単位(N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)を30重量%以上含むガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなることを特徴とする酸素吸収多層フィルム。

【効果】酸素吸収機能に加え、耐衝撃性、耐レトルト加熱処理性などの諸性能に優れており、その層間接着性も実用上の性能を有する。

(2)

特開2003-127302

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂からなる外層、接着剤層、ポリオレフィン樹脂からなる中間層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなる酸素吸収多層フィルムにおいて、前記接着剤層が、前記外層と前記中間層とを接着し、かつ、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応硬化物からなる、キシリレンジアミン単位(N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N)を30重量%以上含むガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなることを特徴とする酸素吸収多層フィルム。

【請求項2】前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を構成するエポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミン単位又はパラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂である請求項1に記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項3】前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を構成するエポキシ樹脂硬化剤が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤である請求項1に記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項4】前記接着剤層の厚さが0.1～20μmである請求項1に記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項5】中間層の厚みが15μm以上であることを特徴とする請求項1に記載の酸素吸収多層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素吸収による内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に使用される酸素吸収多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内容物保存を目的とした包装材料には、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムや容器の使用が主流になっている。食品、医薬品、化粧品などの包装に用いられるプラスチックフィルムの要求性能としては、各種ガスに対するバリア性、透明性、耐レトルト処理性、耐衝撃性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、高湿度下やレトルト処理後などの条件下も含めた酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

【0003】一方、鉄粉等の酸素吸収剤を通気性包装材料を用いて包装した脱酸素剤、あるいは、熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物を通気性包装材料にて包装してなる、ラベル型、パッキン型、カード型等の脱酸素剤が、食品、医薬品等を保存するために使用されている。さらに、脱酸素包装技術の一つとして、熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる酸素吸収層を配した、脱酸素機能を備えた多層体材料からなる包装容器、すなわち脱酸素容器の開発が行われている。

【0004】鉄系酸素吸収剤を樹脂に配合した酸素吸収

2

性樹脂組成物としては、例えば特開昭60-158257号公報、特開昭63-281964号公報、特開平4-90847号公報、特開平7-268140号公報等に鉄系酸素吸収剤を熱可塑性樹脂に分散、混合したものの記載がある。

【0005】一般に、酸素吸収性多層体は、保護外層、ガスバリア層、酸素吸収層、シーラント層となるフィルムの各材料を積層させることにより構成され、ガスバリア層と酸素吸収層の接着には、押出ラミネートやドライラミネートを用いている。特開平8-72941号公報、特開平7-309323号公報には、鉄系酸素吸収性樹脂層を有する多層シート、多層フィルム等の酸素吸収性多層体の記載がある。

【0006】ガスバリア層を形成するガスバリア性材料としては、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)コートおよびフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH樹脂)フィルム、ポリビニルアルコール(PVA)コートフィルム、メタキシリレンアジバミドフィルム、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やシリカ(SiO<sub>2</sub>)などを蒸着した無機蒸着フィルム、アルミ箔などが知られており、その特性に応じて内容物の種類や用途別に使い分けられている。ガスバリア性材料に酸素吸収層を積層する際には、ガスバリア性材料に接着剤を塗布して酸素吸収層を接着させるドライラミネート法や、必要に応じてガスバリア性材料にアンカーコート剤を塗布し、その上に酸素吸収層となる溶融した樹脂組成物層を圧着してフィルム状に積層させる押出しラミネート法などが用いられている。これらの方法で使用する接着剤またはアンカーコート剤には、接着性能が高い点から、水酸基等の活性水素基を有する主剤とイソシアネート基を有する硬化剤からなる二液型ポリウレタン系接着剤が主に使用されている(例えば、特開平9-316422号公報)。

【0007】特に、特開平9-40024号公報には、耐熱性樹脂外層、ガスバリア層、熱可塑性樹脂クッション層、酸素吸収層及びヒートシール性熱可塑性樹脂内層からなる酸素吸収多層体容器材料が記載されている。

【0008】しかしながら、ガスバリア層は、一般に他の熱可塑性樹脂との接着性が低く、他の熱可塑性樹脂層と積層するためには接着剤を使用せざるを得ない。すなわち、従来の酸素吸収性多層体は、ガスバリア層と熱可塑性樹脂中間層との接着のために、両層間に接着剤層又はアンカーコート層などの接着の役割を担う層を別途設ける必要があり、経済性や製造工程での作業性などの面で不利を被るものであった。さらに、酸素吸収多層体は、通常のバリアフィルムと比較し、全体の厚みが増大することが避けられず、積層体の柔軟性が悪くなるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を解決し、酸素吸収機能を有し、経済性、フィル

3

ム剛性、内容物保存性に優れた、食品や医薬品などの包装材料に使用される酸素吸収多層フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ある特定のガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を外層と中間層間に接着剤層として用いて接着することにより、酸素吸収層表面の凹凸による接着剤の塗り斑を防止することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明に至った。

【0011】すなわち本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂からなる外層、接着剤層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなる酸素吸収多層フィルムにおいて、前記接着剤層が、キシリレンジアミン単位を30重量%以上含むガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなり、接着剤層と酸素吸収層間にポリオレフィン樹脂からなる中間層を有することを特徴とする酸素吸収多層フィルムである。本発明の酸素吸収多層フィルムは、外層と中間層との間には、接着剤層の他には熱可塑性樹脂ガ

スバリア層又は無機ガスバリア層等のガスバリア層を設けないものである。

【0012】本発明は、特に、前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を構成するエポキシ樹脂が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂である酸素吸収多層フィルムである。本発明は、特に、前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させてなり、該エポキシ樹脂硬化剤が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤である酸素吸収多層フィルムである。

【0013】エポキシ樹脂硬化剤は、下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物として製造することができる。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1〜8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の酸素吸収多層フィルムについて詳細に説明する。本発明に用いる熱可塑性樹脂からなる外層としては、耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂を好ましく使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系フィルム、ポリ(メタ)アクリル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)

(3)

特開2003-127302

4

系フィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどが挙げられる。この中でもポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリアミド系フィルムがより好ましい。これらのフィルムは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものが好ましく、その厚さとしては10〜300  $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは10〜100  $\mu\text{m}$ 程度が実用的である。

【0015】外層の接着剤と接触する面には、火災処理やコロナ放電処理などの表面処理が実施されることが好ましい。このような処理は、膜切れやはじきなどの欠陥の発生を防止し、外層に対する接着剤層の良好な接着を促進する。また、外層の当該面に表面処理がなされた後で、必要に応じて印刷層を設けることもできる。印刷層を設ける際には、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等の従来のポリマーフィルムへの印刷に用いられてきた一般的な印刷設備が同様に適用され得る。また、印刷層を形成するインキについても、アゾ系、フタロシアニン系などの顔料、ロジン、ポリアミド樹脂、ポリウレタンなどの樹脂、メタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤等から形成される従来のポリマーフィルムへの印刷層に用いられてきたインキが同様に適用され得る。

【0016】本発明における接着剤層は、キシリレンジアミン単位( $\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$ )を30重量%以上含む、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との硬化反応生成物であってガスバリア性を有する。接着剤層は、キシリレンジアミン単位を、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂硬化剤の少なくとも一方に含む硬化反応生成物である。好ましくは、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂とキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤からなる硬化反応生成物である。

【0017】本発明の接着剤層に含まれるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。そのために、本発明における接着剤層を構成するガスバリア性樹脂硬化物は、キシリレンジアミン単位を30重量%以上、好ましくは40重量%以上含む。一方、接着剤層を構成するガスバリア性樹脂硬化物中のキシリレンジアミン単位の上限は、好ましくは95重量%、より好ましくは90重量%である。キシリレンジアミン単位が多すぎると接着性が不足することがある。

【0018】本発明の接着剤層は、熱可塑性樹脂からなる外層とポリオレフィン樹脂からなる中間層とを直接、接着する層である。本発明における接着剤層は、熱可塑性樹脂からなる外層とポリオレフィン樹脂からなる中間層との良好な接着性を発現する。また、本発明における接着剤層は、高いガスバリア性を有する。接着剤層の酸素透過係数は、温度23°C、相対湿度60%条件下における

50

(4)

特開2003-127302

5

6

酸素透過係数が $0.1\text{cc}\cdot\text{m}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、接着剤を塗布した外層の温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度60%条件下における酸素透過度は、外層の種類によらず、 $20\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である。以下に、接着剤層に用いるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について詳細に説明する。

【0019】エポキシ樹脂は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。具体的にはメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、パラアミノフェノールのトリグリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが使用できる。特に、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂成分として使用することが好ましい。さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

【0020】エポキシ樹脂硬化剤は、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物を主成分とする。あるいは、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1～8の一価のカルボン酸および/またはその誘導体との反応生成物を主成分とする。

【0021】エポキシ樹脂硬化剤は、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、前記したアシル基を有する多官能性化合物との縮合反応によるアミド結合を複数有するアミド化合物である。アミド化合物は、付加重合又は縮重合によりオリゴマーを形成していてもよい。

【0022】メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などの不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸が挙げられる。不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸の誘導体、例えばエステ

ル、アミド、酸無水物、酸塩化物も使用できる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらのエステル、アミドまたは酸無水物が好ましい。

【0023】メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸との反応における配合比は、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンのアミノ基に対する不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸のカルボキシル基のモル比が0.3～0.95の範囲が好ましい。

【0024】また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの炭素数1～8の一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸と併用してジアミンと開始反応をさせて成るアミド化合物を使用してもよい。

【0025】さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂硬化剤を適切な割合で混合して使用することもできる。本発明のガスバリア性接着剤層を構成するエポキシ樹脂硬化物中のキシリレンジアミン単位( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}$ )の含有量は、硬化後のエポキシ樹脂成分の重量を基準として30重量%以上であり、40重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましい。キシリレンジアミン単位の末端は、アシル基とアミド基部位を形成していることが好ましい。

【0026】本発明の接着剤層に含まれるキシリレンジアミン単位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に前記範囲のような高い割合でキシリレンジアミン単位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。一方、キシリレンジアミン単位の含有量の上限は、好ましくは95重量%、より好ましくは90重量%である。キシリレンジアミン単位が多すぎると接着性が不足することがある。ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物は、エポキシ樹脂としてメタキシリレンジアミン単位もしくはバラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂を使用するか、または、エポキシ樹脂硬化剤としてキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤を使用する。好ましくは、メタキシリレンジアミン単位もしくはバラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂とキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤の組み合わせを使用する。

【0027】本発明において接着剤層を形成するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.5～5.0、好ましくは0.8～3.0の範囲である。

(5)

特開2003-127302

8

【0028】本発明における接着剤層は、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を調製し、該塗布液を熱可塑性樹脂からなる外層又は中間層等の表面に塗布後、必要により乾燥あるいは熱処理することにより形成される。塗布液の調製の際には、そのエポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なエポキシ樹脂組成物の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化する。すなわち、エポキシ樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量%程度の組成物濃度にする場合までの様々な状態をとり得る。

【0029】適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点溶媒がより好ましい。

【0030】塗布液を熱可塑性樹脂からなる外層や中間層等に塗布する場合においては、基材の表面の湿潤を助けるために、本発明の塗布液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビッケミー社から入手するBY K331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物（ガスバリア層）の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0031】また、本発明の酸素吸収多層フィルムのガスバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。このような無機フィラーは平板状であることが好ましい。無機フィラーを添加する場合には、硬化反応後の樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

【0032】本発明の塗布液を熱可塑性樹脂からなる外層や中間層等に塗布する際の塗装形式としては、ロール塗布やスプレー塗布、エアナイフ塗布、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用される塗装形式のいずれも使用され得る。この中でもロール塗布またはスプレー塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備が適用され得る。

【0033】本発明で使用するエポキシ系接着剤は、通常は硬化反応が速いので、後硬化は必ずしも必要でないが、十分な接着性を確保するために張り合わせ後にエージングによる後硬化を行っても差し支えない。本発明の接着剤層を形成するエポキシ樹脂硬化物は、延伸する必要なく高いガスバリア性を発揮する。また、本発明の接着剤層を形成するエポキシ樹脂硬化物は、韌性、耐湿熱性に優れることから、耐衝撃性、耐熱処理性などに優れた酸素吸収多層フィルムが得られる。また、得られた多層フィルムは薄膜化でき、柔軟性に優れ、製袋特性に優れる。

【0034】熱可塑性からなる外層や中間層等に塗布、乾燥・熱処理した後の接着剤層の厚さは、下限が0.1μm、好ましくは0.5μmであり、上限が20μm、好ましくは15μmである。最も好ましくは、1～12μmの範囲が実用的である。0.1μm未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方20μmを超えると柔軟性を失い、また、膜厚にムラが生じることがある。

【0035】本発明の酸素吸収多層体を構成する中間層は、ポリオレフィン樹脂からなる。接着剤層と酸素吸収層間に中間層を設けることにより、酸素吸収層中の鉄粉により生じうる酸素吸収層表面の凹凸を中間層裏面に反映させることがないために、接着剤の塗り斑を防止することが可能となり、ガスバリア性、層間接着性等に優れた多層フィルムを得ることができる。

【0036】本発明の酸素吸収多層体における中間層を形成するポリオレフィン樹脂は、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンに例示されるポリエチレン類、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体及びプロピレン-エチレンランダム共重合体に例示されるポリプロピレン類、メタロセンポリエチレンやメタロセンポリプロピレン等のメタロセン触媒によるポリオレフィン類、ポリメチルペンテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-αオレフィン共重合体に例示されるエラストマー類あるいはこれらの混合物が挙げられる。この中では、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン又はメタロセンポリエチレンが特に好ましい。

【0037】中間層を構成するポリオレフィン樹脂は、隣接する酸素吸収層を構成する熱可塑性樹脂との相溶性を考慮し、酸素吸収層に用いる熱可塑性樹脂と同種のものを使用することが好ましい。本発明の酸素吸収多層体を構成する中間層には、酸化チタン等の着色顔料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤等の添加剤等を添加しても良い。

【0038】本発明の酸素吸収多層体を構成する中間層の厚みは、10～50μmが好ましく、15～40μmが特に好ましい。中間層の厚みが10μmより薄い

9

と、酸素吸収層表面の凹凸が中間層表面に反映され、接着剤層に塗り斑、すなわち接着剤層の膜厚が薄い部分が生じることがあり、ガスバリア性及び層間接着性の低下を引き起こすことがある。中間層の厚みが50 $\mu\text{m}$ より厚いと、柔軟性、製袋特性を低下させることがある。

【0039】本発明の酸素吸収層は、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を配合することにより製造される。本発明において熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を配合する量は、酸素吸収性樹脂組成物中、鉄系酸素吸収剤10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる量である。この範囲より多いと、樹脂組成物の加工性に問題が生じ、少ないと酸素吸収性能が低下する。鉄系酸素吸収剤は、酸素吸収層の層厚を薄くするために細かい方がよく、平均粒径は1～150 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。酸素吸収層の厚みは1～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0040】本発明に用いられる鉄系酸素吸収剤中の鉄粉としては、特に制限はなく、還元鉄粉、噴霧鉄粉、電解鉄粉が用いられる。また、鉄系酸素吸収剤に用いる鉄粉の粒径は、酸素吸収性樹脂の層厚を薄くするために細かい方がよく、平均粒径は1～150 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。鉄系酸素吸収剤としては、前記した鉄粉とハロゲン化金属の混合物が好ましい。ハロゲン化金属は鉄粉の酸素吸収反応に触媒的に作用するものである。ハロゲン化金属としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物、臭化物又はヨウ化物が用いられ、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム又はバリウムの塩化物又はヨウ化物が好ましく用いられる。ハロゲン化金属の配合量は、鉄粉100重量部当たり好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。

【0041】ハロゲン化金属は、鉄粉を主剤とした酸素吸収剤の必須成分として鉄粉とともに使用されるが、鉄粉に付着して容易に分離しないよう予め混合して添加することが好ましい。例えば、ボールミル、スピードミル等を用いてハロゲン化金属と鉄粉を混合する方法、鉄粉表面の凹部にハロゲン化金属を埋め込む方法、バインダーを用いてハロゲン化金属を鉄粉表面に付着させる方法、ハロゲン化金属水溶液と鉄粉を混合した後乾燥して鉄粉表面に付着させる方法等の方法がとられる。好ましい鉄系酸素吸収剤は、鉄粉とハロゲン化金属を含む組成物であり、特に好ましくは、鉄粉にハロゲン化金属を付着させたハロゲン化金属被覆鉄粉からなる酸素吸収剤である。本発明の酸素吸収性樹脂組成物には、鉄粉及びハロゲン化金属以外の成分を配合することもできる。

【0042】本発明における鉄系酸素吸収剤を配合する熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂が好ましく用いられる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンに例示されるポリエチレン

(6)

特開2003-127302

10

類、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体及びプロピレン-エチレンランダム共重合体に例示されるポリプロピレン類、メタロセンポリエチレンやメタロセンポリプロピレン等のメタロセン触媒によるポリオレフィン類、ポリメチルペンテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体に例示されるエラストマー類あるいはこれらの混合物が挙げられる。この中では、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン又はメタロセンポリエチレンが特に好ましい。

【0043】本発明の酸素吸収性多層体を構成するヒートシール層は、本発明の酸素吸収性多層フィルムを包装容器の一部または全部に利用した際にシーラントとなる部分であり、また収納物品と酸素吸収層を隔離する隔離層としての役割や、包装容器内の酸素が酸素吸収層中の脱酸素剤に速やかに吸収されるために効率良く酸素透過する酸素透過層としての役割を有する。

【0044】本発明の酸素吸収性多層フィルムを構成するヒートシール層には熱融着の役割を果たすことが可能で、かつ酸素透過性を有する熱可塑性樹脂であれば、制限することなく使用することができる。例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等の各種ポリエチレン類、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、プロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、メタロセン触媒によるポリプロピレン等の各種ポリプロピレン類、ポリメチルペンテン、熱可塑性エラストマー等が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて使用することができる。

【0045】ヒートシール層には酸化チタン等の着色顔料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレイ、マイカ、シリカ等の充填剤、消臭剤等を添加しても良い。

【0046】本発明の酸素吸収性多層フィルムを構成するヒートシール層の膜厚は、10～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、20～60 $\mu\text{m}$ であればより好ましい。ヒートシール層の膜厚が10 $\mu\text{m}$ より薄いと酸素吸収層の脱酸素剤が表面に露出したり、ヒートシール強度が低下するため好ましくない。また、ヒートシール層の膜厚が100 $\mu\text{m}$ より厚いと、積層が困難になったり、また酸素透過性が低下してフィルムの酸素吸収性能が低下し、さらに製造コストが大きくなるため好ましくない。

【0047】本発明の酸素吸収性多層フィルムの総厚さは、好ましくは135 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは125

11

μm以下とすることができ、本発明の酸素吸収多層フィルムは、該積層フィルムを構成するガスバリア層を別途設ける必要がなく、経済性の面で有利となる。また、接着剤層と酸素吸収層間に中間層を設けることにより、接着剤の塗り斑を防止することが可能となり、層間接着性、ガスバリア性等に優れた多層フィルムを得ることができる。さらにまた、本発明の酸素吸収多層フィルムは、耐衝撃性、耐加熱処理性の他、柔軟性に優れており、容器としての内容物の充填等において作業性の面で有利となる。

【0048】

【実施例】以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0049】塗布液1

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Aを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを90重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液1を得た。

【0050】塗布液2

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Bを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Bを66重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液2を得た。

【0051】塗布液3

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミ

(7)

特開2003-127302

12

ド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Cを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Cを100重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液3を得た。

【0052】塗布液4

10 メタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2：1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物であるエポキシ樹脂硬化剤（三菱ガス化学（株）製；商品名ガスカミン340）を70重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）50重量部、及び、アクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部を加え、よく攪拌し、接着剤塗布液4を得た。

【0053】塗布液5

20 ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート807）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを64重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加えよく攪拌し、接着剤塗布液5を得た。

【0054】塗布液6

30 反応容器に1molのテトラエチレンペンタミンを仕込んだ。窒素気流下100℃に昇温し、0.4molのビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固形分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Dを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Dを144重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液6を得た。

【0055】塗布液7

キシリレンジアミン単位を含まないポリウレタン系接着剤塗布液として、ポリエーテル成分（東洋モートン（株）製；商品名TM-329）を50重量部、ポリイソシアネート成分（東洋モートン（株）製；商品名CAT-8B）を50重量部含む酢酸エチル溶液（固形分濃度；30重量%）をよく攪拌混合し、接着剤塗布液7を得た。

【0056】塗布液8

50



13

キシリレンジアミン単位を含まないエポキシ系接着剤塗布液として、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂の代わりにビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート828）を50重量部、エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Dを27重量部用い、よく攪拌混合し、接着剤塗布液8を得た。

#### 【0057】酸素吸収性樹脂組成物A

平均粒径30 $\mu$ mの鉄粉1000kgを加熱ジャケット付き真空乾燥機中に投入し、10mmHgの減圧下140℃で混合しつつ、塩化カルシウム50重量%水溶液50kgを噴霧し、乾燥した後、混合し、篩い分けし粗粒を除き、平均粒径30 $\mu$ mの鉄系酸素吸収剤1を得た。次に、ベント付き二軸押出機を用いて、エチレン-プロピレンランダム共重合体（チッソ（株）製、商品名F8090）を押出しながら、サイドフィードにて鉄系酸素吸収剤1を、ポリプロピレン：鉄系酸素吸収剤=70：30重量比となるように供給し、混練し、ストランドダイから押し出した後、冷却、ペレタイザーにてペレット化し、酸素吸収性樹脂組成物Aを得た。

#### 【0058】酸素吸収性樹脂組成物B

鉄系酸素吸収剤1を用いて、ベント付き二軸押出機を用いて、直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリケム（株）製、商品名カーネルKC580S、以下LLDPE）を押出しながら、サイドフィードにて鉄系酸素吸収剤を、LLDPE：鉄系酸素吸収剤=70：30重量比となるように供給し、混練し、ストランドダイから押し出した後、冷却、ペレタイザーにてペレット化し、酸素吸収性樹脂組成物Bを得た。

#### 【0059】フィルム1

単軸押出機、Tダイ、冷却ロール及びスリッター及び巻取機からなる押出ラミネーター装置を用い、繰り出される無延伸ポリプロピレンフィルム（昭和電工プラスチックプロダクツ（株）製、商品名アロマーU、厚さ30 $\mu$ m、以下CPP）のコロナ放電処理した面の逆側に、作製した酸素吸収樹脂組成物Aを厚さ30 $\mu$ mで押出ラミネートし、さらに酸素吸収剤上に無延伸ポリプロピレンフィルム（昭和電工プラスチックプロダクツ（株）製、商品名アロマーU、厚さ30 $\mu$ m）を積層し、CPP30 $\mu$ m／酸素吸収層30 $\mu$ m／CPP30 $\mu$ mからなるフィルム1を作製した。フィルム1の無延伸ポリプロピレン面の濡れ張力（JISK6768）は、40dyn/cmであった。

#### 【0060】フィルム2

また、同様にして、繰り出されるLLDPEフィルム（東セロ（株）、商品名TUX-TC、厚さ25 $\mu$ m）のコロナ放電処理した面の逆側に、作製した酸素吸収樹脂組成物Bを厚さ30 $\mu$ mで押出ラミネートし、さらに酸素吸収層上に直鎖状LLDPE（ダウケミカル社製、

(8)

特開2003-127302

14

商品名PT1450）に酸化チタン10%添加した樹脂を厚さ20 $\mu$ mで押出ラミネートし、LLDPE25 $\mu$ m／酸素吸収層30 $\mu$ m／酸化チタン含有LLDPE20 $\mu$ mからなるフィルム2を作製した。フィルム2のLLDPEフィルム（厚さ25 $\mu$ m）面の濡れ張力（JISK6768）は、40dyn/cmであった。

#### 【0061】実施例1

塗布液1を用い、印刷を施した厚み20 $\mu$ mの延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ（株）製、商品名OPP-U-1、以下、OPP）にバーコーターNo.3を使用して塗布し（塗布量：3g/m<sup>2</sup>（固形分として）、80℃で30秒乾燥させた後、フィルム1をニップロールにより貼り合わせ、35℃で1日間エージングすることにより、OPP／CPP／酸素吸収層／CPPからなる積層フィルムを作製した。総厚みは約120 $\mu$ m、接着剤層厚みは10 $\mu$ mであった。接着剤層中のキシリレンジアミン単位（N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N）は、62.4重量%であった。

【0062】（評価試験）得られた積層フィルムを用いて、2枚の側面フィルムからなるスタンディングパウチ（130mm×160mm）を作製した。スタンディングパウチ口に空気を送って袋を開口する機構を備えた自動充填機を用いて、作製したスタンディングパウチの開口部からラーメンスープ濃縮液150gを充填し、ヘッドスペース空気5ccとともに密封した。充填袋を90℃で30分間加熱殺菌処理した。処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常はなかった。加熱殺菌処理した充填袋を23℃で30日間保存した後開封し、スープ濃縮液の香りや風味を評価した。保存後のスープ濃縮液は、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味は良好に保持されていた。また、得られた積層フィルムについてラミネート強度（q/15mm）を、JISK-6854に指定されている方法を用い、T型剥離試験により100m/minの剥離速度で測定した。結果を表1に示す。

#### 【0063】実施例2

塗布液1の代わりに塗布液2を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位（N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N）は、61.9重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0064】実施例3

塗布液1の代わりに塗布液3を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位（N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N）は、59.8重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0065】実施例4

塗布液1の代わりに塗布液4を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位（N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N）は、60.6重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果

50

(9)

特開2003-127302

15

を表1に示す。

## 【0066】実施例5

塗布液1の代わりに塗布液5を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、43.0重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

## 【0067】比較例1

塗布液1の代わりに塗布液6を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、9.5重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

## 【0068】比較例2

塗布液1の代わりにキシリレンジアミン単位を含まない塗布液7を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

## 【0069】比較例3

塗布液1の代わりにキシリレンジアミン単位を含まない塗布液8を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

\*

	キシリレンジアミン単位 含有量(重量%)	30日目 スープ濃縮液風味	積層フィルム ラミネート強度(g/15mm)
実施例1	62.4	変化なし	980
実施例2	61.9	変化なし	980
実施例3	59.8	変化なし	1000
実施例4	60.6	変化なし	1100
実施例5	43.0	変化なし	1100
比較例1	9.5	異臭あり	1120
比較例2	0	異臭あり	990
比較例3	0	異臭あり	90

## 【0073】実施例11

印刷を施した厚さ15μmの延伸ナイロンフィルムに塗布液2を塗布し、フィルム2のLLDPE面と貼り合わせた。積層方法は実施例1と同様とし、延伸ナイロン15μm/接着剤層10μm/LLDPE25μm/酸素吸収層30μm/酸化チタン含有LLDPE20μmからなる積層フィルムを得た。

【0074】(評価試験) PP系バリアシート(出光石油化学(株)製、商品名SEM-100W)から熱成形して得られたトレイ状容器(内容積350cc、絞り比1.5)に厚さ約2mmのスライス片が重なったスライスハム200gを充填し、次いで容器内空間の酸素濃度が0.2%以下になるように窒素ガス置換を施した後、蓋材として積層フィルムを、トレイのシール面と積層フ

16

## \*【0070】比較例4

ポリウレタン系接着剤塗布液として、ポリエーテル成分(東洋モートン(株)製;商品名TM-329)を50重量部、ポリイソシアネート成分(東洋モートン(株)製;商品名CAT-88)を50重量部含む酢酸エチル溶液(固形分濃度:30重量%)を作製し、実施例1の塗布液の代わりに用い、延伸ポリプロピレン層と無延伸ポリプロピレン層の間にバリア層として、エチレン-ビニルアルコール共重合体(株)クラレ製;商品名エパールEFCR、厚さ15μm)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。本フィルムの構成は、OPP/エチレン-ビニルアルコール共重合体/CPP/酸素吸収層/CPPであり、総厚みは、約135μmであった。実施例1と同様な方法でスタンディングパウチを作製し、ラーメンスープ濃縮液の充填作業を実施した。

【0071】実施例1~5で得られたフィルムは、フィルム厚みが薄く、柔軟性を有し、袋容器として容易に内容物の充填ができたが、比較例4で得られたフィルムは、フィルム厚みが厚く、スタンディングパウチの開口が容易でなく、内容物の充填作業性が良くなかった。

## 【0072】

## 【表1】

ィルムの酸化チタン含有LLDPE(厚み20μ)面とが対面するように重ね合わせてヒートシール密封し、ハム包装体を作製した。作製したハム包装体を10℃で2週間保存した後、容器内酸素濃度を調査し、性能調査した結果を表2に示す。蓋材開封時には、酸素吸収多層フィルムの層間剥離は認められず、接着剤層の接着性は良好であった。また、保存後のハムは、変色や油脂の酸化による風味低下は認められず、良好に保持されていた。また、得られた積層フィルムについてラミネート強度(q/15mm)を、JISK-6854に指定されている方法を用い、T型剥離試験により100mm/minの剥離速度で測定した。結果を表2に示す。

## 【0075】実施例12

塗布液2に代わりに塗布液3を用いた以外は実施例11

(10)

特開 2003-127302

17

と同様の方法で積層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

【0076】実施例13

塗布液2の代わりに塗布液4を用いた以外は実施例11と同様の方法で積層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

【0077】実施例14

塗布液2の代わりに塗布液5を用いた以外は実施例11と同様の方法で積層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

【0078】比較例5

10

\* 【表2】

	キシリレンジアミン単位 含有量(重量%)	容器内酸素濃度 (vol%)	14日目 ハム色調	積層フィルム バット強度 (g/15mm)
実施例11	61.9	0.1以下	変色なし	1020
実施例12	59.8	0.1以下	変色なし	1040
実施例13	60.6	0.1以下	変色なし	1130
実施例14	43.0	0.1以下	変色なし	1140
比較例5	0	0.5	変色あり	1010
比較例6	0	1.8	変色あり	90

【0081】

【発明の効果】本発明の酸素吸収多層フィルムは、該積層フィルムを構成するガスバリア層を別途設ける必要がなく、経済性及び製造工程での作業性などの面で有利となる。また、薄膜化が可能であり、製造工程において延伸操作が必要でない。本発明の酸素吸収多層フィルムは、総厚さを薄くすることができ、かつ、柔軟性に優れることから、経済性、製袋時の取り扱い易さ、内容物充填時※30

※の作業性、及び容器としての開封容易性等の面において有利である。

【0082】本発明の酸素吸収多層フィルム及びこれよりなる容器は、酸素吸収機能に加え、耐衝撃性、耐レトルト加熱処理性などの諸性能に優れており、その層間接着性も実用上の性能を有していることから、食品や医薬品の包装など、様々な用途に応用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊東 芳樹  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 岡田 聡史  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 和田 友孝  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 沓名 貴昭  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

Fターム(参考) 4B021 LA15 LA17 LA24  
4F100 AB02D AK01A AK01D AK01E  
AK03C AK07 AK53B BA05  
BA07 BA10A BA10E CA02B  
CA09D CB00B GB15 GB23  
GB66 JB16A JB16D JB16E  
JD02B JD03E JD14D JK10  
JL11B JL12E YY00B YY00C